

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

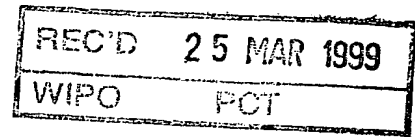
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EJU

EP 99 / 00517

Bescheinigung

Die Herren Professor Dr. Dietrich H a a r e r in Bayreuth/Deutschland und
Dr. Yoav E i c h e n in Haifa/Israel haben eine Patentanmeldung unter der
Bezeichnung

"Substrat zum Verpacken von oder Anbringen an verderblichen
Produkten und Verfahren zu deren Qualitätsbestimmung"

am 28. Januar 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
B 65 D, C 09 K und G 01 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 2. Februar 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 03 208.0

Hoß

Pfenning, Meinig & Partner GbR

Patentanwälte
European Patent Attorneys

Dipl.-Ing. J. Pfenning (-1994)
Dipl.-Phys. K. H. Meinig (-1995)
Dr.-Ing. A. Butenschön, München
Dipl.-Ing. J. Bergmann*, Berlin
Dipl.-Phys. H. Nöth, München
Dipl.-Chem. Dr. H. Reitzle, München
Dipl.-Ing. U. Grambow, Dresden
Dipl.-Phys. H. J. Kraus, München
* auch Rechtsanwalt

80336 München, Mozartstraße 17
Telefon: 089/530 93 36-38
Telefax: 089/53 22 29
e-mail: muc@pmp-patent.de

10707 Berlin, Kurfürstendamm 170
Telefon: 030/88 44 810
Telefax: 030/88136 89
e-mail: bln@pmp-patent.de

01217 Dresden, Gostritzer Str. 61-63
Telefon: 03 51/87 18 160
Telefax: 03 51/87 18 162

München,
28.01.1998
97/32010 (TO)

1. Professor Dr. Dietrich Haarer
Hangweg 30
95448 Bayreuth
DEUTSCHLAND

UND

2. Dr. Yoav Eichen
20 Avigayil st.,
Haifa
ISRAEL

Substrat zum Verpacken von oder Anbringen an verderblichen
Produkten und Verfahren zu deren Qualitätsbestimmung

**Substrat zum Verpacken von oder Anbringen an
verderblichen Produkten und Verfahren
zu deren Qualitätsbestimmung**

5

Die Erfindung betrifft ein Substrat zum Verpacken von
oder Anbringen an verderblichen, alterungs- oder tem-
peraturempfindliche Produkte wie Lebensmittel oder
Medikamente sowie ein Verfahren zu deren Qualitäts-
bestimmung.

10

Bei der Verwendung vergänglicher Materialien ist es
häufig wünschenswert, das Alter und den aktuellen
Gebrauchszustand der Materialien zu ermitteln. Wurde
früher das Anbringen eines Verfallsdatums an der Ver-
packung für ausreichend erachtet, ist dieses Vorgehen
heute für eine Vielzahl von Produkten zu ungenau und
zu wenig fälschungssicher. Insbesondere ist der Zu-
stand vergänglicher Produkte in der Regel nicht nur

15

20

eine Funktion der Zeit, sondern auch von weiteren Größen wie insbesondere der Temperatur.

5 Die US 3,999,946 greift diese Problematik auf und schlägt vor, einen die Zeit-Temperatur-Vorgeschichte aufzeichnenden Indikator an den verderblichen Produkten anzubringen. Der ursprünglich farblose Indikator auf Acetylenbasis zeigt je nach Lagerdauer und Lager-
10 temperatur des Produktes eine charakteristische, irreversible Verfärbung, anhand derer auf die Qualität des gelagerten verderblichen Produkts geschlossen werden kann.

15 Einer weiten Verbreitung des aus der US 3,999,946 bekannten Verfahrens steht jedoch dessen umständliche Handhabung im Wege. So muß der Indikator bis zum Anbringen am Produkt bei sehr tiefen Temperaturen und im Dunkeln gelagert werden, um das mit der Indikatorsynthese initiierte Einsetzen des eigentlich ge-
20 wünschten Zeit-Temperatur-Effekts zunächst zu verzögern. Die Indikatorreaktion selbst läuft auto-katalytisch und stark nicht-linear ab, was eine genaue Auswertung erschwert. Nachteilig ist weiterhin, daß die Indikatorreaktion irreversibel ist, so daß eine Ver-
25 wendung bei den zunehmend Verbreitung findenden Mehrwegverpackungen ausscheidet.

Ausgehend von diesen und weiteren Nachteilen des Standes der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe
30 zugrunde, ein Substrat zum Verpacken von oder Anbringen an verderbliche Produkte anzugeben, das eine Qualitätsbestimmung der Produkte erlaubt, einfach handhabbar und darüberhinaus auch mehrfach verwendbar ist. Aufgabe ist weiterhin, ein Verfahren zur Qualitätsbestimmung zu schaffen, welches eine sichere und
35

genaue Ermittlung des Gebrauchszustandes des verderblichen Produktes erlaubt.

5 Diese Aufgabe wird durch ein Substrat gemäß Anspruch 1 und in verfahrenstechnischer Hinsicht durch Anspruch 20 gelöst. Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung.

10 Ein Substrat zum Verpacken von oder zum Anbringen an alterungs- und temperaturempfindlichen Produkten mit einem im oder auf dem oder unter dem Substrat angeordneten planaren Zeit-Temperatur-Integrator, gestattet eine zuverlässige Qualitätsbestimmung verderblicher Produkte, wenn der Zeit-Temperatur-Integrator
15 mindestens einen reversiblen Indikator enthält, der in eine Matrix eingebettet ist und photochrome Eigenschaften auf der Basis von Transferreaktionen aufweist. Unter Transferreaktion sind allgemein solche
20 Reaktionen zu verstehen, die bei der Änderung der atomaren Kennektivitäten erfolgt, die die Umlagerung mindestens eines Atoms involviert. Beispielhaft ist der Transfer eines Wasserstoffatoms (bzw. eines Protons oder Hydrids). Hier wird die oben genannte Spezies von einer "Donator"-Gruppe auf eine "Akzeptor"-
25 Gruppe transferiert und bildet dabei eine tautomere Verbindung. Beim Transfer anderer Gruppen können sich bei der Transfer-Reaktion isomere bzw. geladene Spezies bilden.

30 Aufgrund der photochromen Eigenschaften läßt sich der Indikator photo-induziert durch Bestrahlung mit Photonen eines bestimmten Energiebereiches färben, wobei im Anschluß an die Färbung eine zeit- und temperaturabhängige Entfärbung eintritt. Die geforderte Rever-
35

sibilität der Indikatorreaktion gestattet nach oder während der Entfärbung eine erneute photo-induzierte Färbung. Die Färbung des Indikators kann zu einem definierten Zeitpunkt, bevorzugt z.B. unmittelbar vor oder nach der Produktion oder der Verpackung des verderblichen Materials erfolgen.

Im Gegensatz zu den Indikatormaterialien der Standes der Technik läßt sich die Zeit-Temperatur-Uhr somit zu einem gewünschten Zeitpunkt definiert starten und beginnt nicht bereits schon mit dem Zeitpunkt der Indikatorsynthese irreversibel zu laufen. Außerdem wird erfindungsgemäß nicht der Färbungsprozeß, sondern die Rückreaktion, d.h. die Entfärbung, betrachtet.

Der Zeit-Temperatur-Integrator kann mit einem Filter versehen sein, um durch Ausfiltern bestimmter Wellenlängenbereiche ein unerwünschtes erneutes Einfärben des Indikators nach dem Starten der Zeit-Temperatur-Uhr zu vermeiden. Zusätzlich kann zur Fälschungssicherung ein weiterer, irreversibler Indikator z.B. neben oder über dem reversiblen Indikator angeordnet sein. Der weitere Indikator zeigt mit einer irreversiblen Verfärbung an, daß der reversible Indikator nach Produktion oder Verpackung des verderblichen Gutes erneut eingefärbt wurde.

Der reversible Indikator kann sowohl als Festkörper, z.B. in Form von Gläsern oder Kristallen, als auch in Lösung hergestellt werden. Die Herstellung ist sowohl als reine Substanz als auch gleichzeitig mit der Matrix möglich. Vor allem kristalline Indikatoren zeigen für übliche kommerzielle Anwendungen ausreichend lange Entfärbungszeiten von typischerweise einem Tag

und mehr. Amorphe Indikatoren zeigen in der Regel Entfärbungszeiten von unter einem Tag. Durch Wahl der Synthesebedingungen bzw. Variation der Kristallwachstumsprozesse lassen sich die Entfärbungszeiten gezielt zwischen fast instantanem Ausbleichen bis hin zu Tagen, Wochen oder Monaten einstellen.

Es können auch Indikatoren mit mehr als einer charakteristischen Zeitdomäne hergestellt werden. Derartige Indikatoren können z.B. einen Phasenübergang aufweisen, wobei die verschiedenen Phasen unterschiedliches Entfärbungsverhalten aufzeigen. Die gleichzeitige Verwendung von zwei oder mehreren Indikatoren mit unterschiedlichen Zeitdomänen ist ebenfalls möglich.

Die Indikatoren werden bevorzugt in eine Trägermatrix eingebettet. Der Matrixbegriff hat erfindungsgemäß eine sehr weite Bedeutung und umfaßt z.B. auch das Substrat. So ist es denkbar, die Indikatoren direkt in einen Bereich des Substrates einzulagern.

Der eigentlichen Qualitätsbestimmung von alterungs- oder temperaturempfindlichen Produkten geht zunächst die photo-induzierte Färbung des reversiblen Indikators voraus. Die Färbung kann vor dem Aufbringen eines Filters bzw. des irreversiblen Indikators oder von einer dem Filter gegenüberliegenden Substratseite erfolgen. Zu einem späteren Zeitpunkt wird dann der Grad der zeit- bzw. temperaturbedingten Entfärbung gemessen und daraus auf die Produktqualität geschlossen. Bei einer Auswertung mit Hilfe des menschlichen Auges kann es vorteilhaft sein, wenn z.B. neben oder unter dem Substrat eine Referenzskala angeordnet ist, die einem bestimmten Entfärbungsgrad eine bestimmte

Qualitätsstufe, einen bestimmten Zeitpunkt usw. zuordnet.

Weitere Einzelheiten und bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Figuren und Ausführungsbeispielen. Es zeigen:

Fig. 1 ein Grundgerüst eines photoinduzierten reversiblen Indikators;

Fig. 2 ein weiteres Grundgerüst eines photoinduzierten reversiblen Indikators;

Fig. 3 Beispiele für reversible Indikatoren;

Fig. 4 beispielhafte Proton-Transfer-Reaktionen;

Fig. 5 eine beispielhafte Methylgruppen-Transfer-Reaktion;

Fig. 6 eine beispielhafte Halogen-Transferreaktion;

Fig. 7 ein Indikatorsystem mit zwei charakteristischen Zeitdomänen; und

Fig. 8 einen Zeit-Temperatur-Integrator mit Referenzskala in Aufsicht.

Die erfindungsgemäßen Substrate eignen sich zum Verpacken von oder Anbringen an verderblichen Produkten wie Lebensmitteln (z.B. Gefriergut), Medikamenten, Drogen, Transplantationsorganen und vergänglichen Werkstoffen. Der mit dem Substrat in Verbindung stehende Zeit-Temperatur-Integrator kann flächig oder

z.B. in Form eines Musters oder Logos ausgestaltet sein. Obwohl alle Komponenten wiederverwendbar sind, ist die Entsorgung grundsätzlich unbedenklich, da keine giftigen oder schädlichen Materialien zum Einsatz kommen müssen.

Die photochromen Indikatorreaktionen können z.B. auf reversiblen Elektronentransfer oder auf dem reversiblen Transfer eines geladenen oder ungeladenen Wasserstoffatoms (Proton, Hydrid) oder eines Wasserstoffisotops (Deuterium, Tritium) beruhen. Bevorzugt ist der Transfer von Protonen, Deuteronen, Halogenradikationen oder einfachen chemischen Gruppen wie Methylgruppen.

In Figur 1 ist das Grundgerüst eines reversiblen Indikators dargestellt.

Die Reste sind $A_1 - A_5$ bevorzugt ein Kohlenstoffatom oder Hetero-Atom wie z.B. N, S, O etc; $R_1 - R_4$ ist ein Atom wie Wasserstoff bzw. dessen Isotope oder auch Cl, F, Br Atome; bzw. andere Substituenten wie z.B. Alkylgruppen, insbesondere Methylgruppen oder Arylgruppen, insbesondere Phenylgruppen. R_5 ist H, D oder T oder Substituenten wie z.B. Cl, F, Br etc. oder eine Alkylgruppe insbesondere Methyl- oder eine Arylgruppe insbesondere Phenyl oder Pyridin. R_6 ist H, D, T und $B_1 - B_7$ ist ein Kohlenstoffatom oder Hetero-Atom wie z.B. N, S, O etc.. Bevorzugt sind $R_1 - R_{10}$ Atome wie z.B. Wasserstoffatome oder deren Isotope oder ein oder mehrere Cl, F, Br, Amino- oder Nitro-Gruppen etc. oder eine oder mehrere Substituenten wie z.B. Alkylgruppen, insbesondere Methyl oder Arylgruppen, insbesondere Phenyl. R_{11} ist eine Nitro-

gruppe oder eine Cyano-Gruppe oder eine Gruppe der Carboxylsäure oder eine Variante wie z.B. eine Ester-Amid- Keton- oder Aldehyd-Gruppe.

5 Besonders bevorzugt ist $A_1 - A_5$ ein Kohlenstoffatom und $R_1 - R_4$ Wasserstoff (Pyridin). Der Pyridinring kann auch Teil eines ausgedehnten molekularen Systems sein (Chinolin, Phenanthrolin usw.), außerdem sind die Varianten bevorzugt bezeichnet weiter A 's durch N
10 ersetzt sind wie z.B. bei Pyrazin, Pyridazin, Pyrimidin, Tetrazin, Pentazin usw.

Der Rest R_{11} ist mindestens eine NO_2 , NH_2 oder CN -Gruppe. Bevorzugt ist es, wenn eine NO_2 -Gruppe vor-
15 handen ist, die eine Ortho-Nitro-Phenylgruppe bildet. Weiterhin kann die Phenylgruppe Teil eines größeren, ausgedehnten Molekülsystems sein. Außerdem kann ein oder mehrere Kohlenstoffatome des Phenylrings durch Heteroatome ersetzt werden.

20 Ein weiteres geeignetes Grundgerüst ist in Figur 2 dargestellt. Wesentlich ist hier die Phenanthrolin-Gruppe.

25 Es bedeutet dabei $A_1 - A_{12}$ ein Kohlenstoffatom oder Hetero-Atom wie z.B. N, S, O etc.. $R_1 - R_7$ ein Atom wie Wasserstoff bzw. dessen Isotope oder Cl, F, B bzw. andere Substituenten wie z.B. Alkylgruppen, insbesondere Methyl oder Arylgruppen, insbesondere Phenyl. R_8 ist H, D, T oder ein Substituent wie z.B. Cl,
30 F, Br etc. oder eine Alkylgruppe, insbesondere Methyl oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl oder Pyridin. R_9 = eine Nitrogruppe oder eine Cyano-Gruppe oder eine Gruppe der Carboxylsäure oder eine Variante

wie z.B. eine Ester- Amid- Keton- oder Aldehyd-Gruppe. $R_{10} - R_{13}$ ist ein Atom wie z.B. Wasserstoff oder deren Isotope oder ein oder mehrere Cl, F, Br, Amino- oder Nitro-Gruppen etc. oder eine oder mehrere Substituenten wie z.B. Alkylgruppen, insbesondere Methyl oder Arylgruppen, insbesondere Phenyl.

Wesentlich ist die an B_1 gebundene Phenanthrolingruppe.

Die Phenanthrolingruppe kann verschiedene Substituenten R_1-R_7 ausweisen, die im einfachsten Falle Wasserstoff sind, die jedoch auch aus Methyl-, Phenyl-Gruppen bestehen können. Außerdem kann die Phenanthrolingruppe Teil eines ausgedehnten Molekülsystems sein (wie zum Beispiel bei Chinochinolinen). Weiterhin können ein oder mehrere A's des Phenanthrolinmoleküls durch Heteroatome ersetzt werden (zum Beispiel Stickstoff bei Azaphenanthrolin etc.) Auch Verbindungen mit anderen Heteroatomen kommen hier in Frage.

Allgemein gilt, daß je nach der Art der photochemisch induzierten Transfer-Reaktion und insbesondere je nach Bindungsstärke des "Akzeptors" der transferierten Spezies verschieden lange Entfärbungszeiten erreicht werden können.

Fig. 3 zeigt Beispiele für Indikatoren mit dem Grundgerüst gemäß Fig. 1, jeweils mit den dazugehörigen typischen Entfärbungszeiten bei einer Temperatur von 298 K. Sofern, wo zwei Zeiten angegeben sind, handelt es sich um Systeme, die zwei verschiedene Phasen aufweisen.

Je nach Anwendungsfall kann eine Verbindung mit optimiertem Zeit-Temperatur-Verhalten verwendet werden.

In Fig. 4 sind beispielhafte Proton-Transfer-Reaktionen skizziert. Dabei wird der zunächst farblose Indikator mit UV-Licht oder nahem UV-Licht bestrahlt, woraufhin ein Proton-Transfer und eine damit einhergehende Indikatorfärbung erfolgt. Dieser photoinduzierte Proton-Transfer läuft anschließend in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur wieder in die andere Richtung, so daß sich der Indikator sukzessive entfärbt. Analoge Reaktionen, basierend auf dem Transfer von Methylgruppen oder Halogenradikalien, sind in den Fig. 5 und 6 dargestellt.

Fig. 7 zeigt ein System, welches zwei kristalline Phasen und zwei unterschiedliche charakteristische Zeitdomänen aufweist. Bei einer Temperatur von 318 K erfolgt ein Phasenübergang von einer ersten kristallinen Phase mit langen Entfärbezeiten zu einer zweiten kristallinen Phase mit einer um einen Faktor 10 kürzeren Entfärbezeit. Andere Phasenübergänge, beispielsweise Kristall-Schmelze, zeigen ähnliche Eigenschaften.

In Fig. 8 ist das Vorgehen zur Qualitätsbestimmung mit Hilfe eines Zeit-Temperatur-Integrators 1 dargestellt. Über dem Zeit-Temperatur-Integrator 1 ist eine aufgedruckte Referenzskala 2 angeordnet, welche mittels der ebenfalls aufgedruckten Zuordnungsskala 3 eine absolute Ermittlung von Qualitätsstufen erlaubt. Der Zeit-Temperatur-Integrator wird zweckmäßigerweise auf einem hellen Substrat angeordnet, um das Ablesen zu erleichtern.

Als Substratmaterialien eignen sich sowohl anorganische wie auch organische Materialien, bevorzugt solche, die aus konventionellen Schicht- und Verpackungstechniken her bekannt sind. Beispielfhaft genannt
5 seien Polymere, Glas, Metalle, Papier, Karton usw. Das Substrat kann gleichzeitig das Verpackungsmaterial für die verderblichen Produkte bilden oder aber am Verpackungsmaterial oder direkt am Produkt befestigt werden.

10 Der reversible Indikator wird entweder direkt in das Substratmaterial eingebracht, wobei das Substrat die Matrixfunktion übernimmt und in Form einer indikator-dotierten Matrix bevorzugt auf oder unter dem Substrat
15 angeordnet. Der reversible Indikator kann in Form kleiner Kristallite oder in fester Lösung in die Matrix eingebettet sein. Bei der Matrix handelt es sich z.B. um einen polymeren (PVC, PMMA, PEO, etc.) oder glasartigen Film. Indikator-dotierte Matrizen lassen
20 sich auch mittels Sol-Gel-Techniken herstellen.

Der als Fälschungssicherung gedachte irreversibel photoempfindliche Indikator kann als Überzug auf den Zeit-Temperatur-Integrator aufgebracht werden. Als
25 geeignete irreversible Indikatoren kommen z.B. Pyrrol-Derivate wie 2-phenyl-di(2-pyrrol)methan in Frage. Dieses Material wird irreversibel rot, wenn es UV-Licht ausgesetzt wird.

30 Nach dem Aufbringen des irreversiblen Indikators wird auf dem Zeit-Temperatur-Integrator ein Farbfilter angeordnet. Für UV-empfindliche Indikatoren kommen Gelbfilter in Frage, die nur für Licht mit typischen Wellenlängen von über 430 nm durchlässig sind.

Das photoinduzierte Aufladen des Zeit-Temperatur-Integrators erfolgt bevorzugt vor dem Aufbringen des irreversiblen Indikators und des Filters. Alternativ kann auch daran gedacht werden, den Zeit-Temperatur-Integrator von einer nicht mit einem Filter bedeckten Substratseite aufzuladen.

Nachfolgend werden einige Herstellungsbeispiele für Zeit-Temperatur-Integratoren ausführlicher erläutert:

Polymerfilme dotiert mit 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin:

100 mg 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin, α -DNBP, werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst (Lösung A). 330 mg PVC (z.B. Molekulargewicht 100 000) werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und gefiltert (Lösung B). Lösung A und Lösung B werden in einem geeigneten Behälter gemischt, die Substanz in einen dünnen Film gegossen und dieser bei etwa 40 °C in Dunkelheit getrocknet. Der sich bildende Film ist etwa 100 μ m dick, transparent und er zeigt exzellente mechanische und optische Eigenschaften. Die Filme können in verschiedenen Formen und Dicken erzeugt werden. Der transparente dotierte Film wird beim Aktivieren (z.B. UV-Strahlung) farbig und entfärbt sich mit einer Rate, die, abhängig von der Zeit und Temperatur, charakteristisch für das jeweilige gewählte Material ist. Das System ist über viele Zyklen reversibel.

Reine organische Gläser von 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin-Verbindungen:

3 mg eines glasformenden Materials wie z.B. Derivate des 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin (z.B. als hetero

aryl substituiertes Material in 6 Position) werden zwischen 2 transparenten Gläsern bzw. zwischen zwei flexiblen Filmen geschmolzen und nach dem Schmelzen, z.B. durch Abkühlen in flüssigem Stickstoff, abgeschreckt. Das sich bildende Glas ist voll transparent und hat variable Dicke. Das Glas ist stabil für lange Zeiten und für sehr unterschiedliche Temperaturen.

Polymer "Pellets" mit 2-(2,4-dinitrobenzyl) pyridin dotiert:

2 mg von 2-(2,4-dinitrobenzyl) pyridin, α -DNBP, werden zu einem sehr feinen Pulver gemahlen. Um die Gradation des Mahlens festzustellen, können folgende Versuche unternommen werden:

1. Bestrahlen der Kristalle ($350 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$)
2. Mahlen der Kristalle
3. Bestrahlen der Kristalle ($350 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$)
4. Mahlen der Kristalle
5. Wenn die Farbe des Puders gleich bleibt, wird der Mahlvorgang unterbrochen.

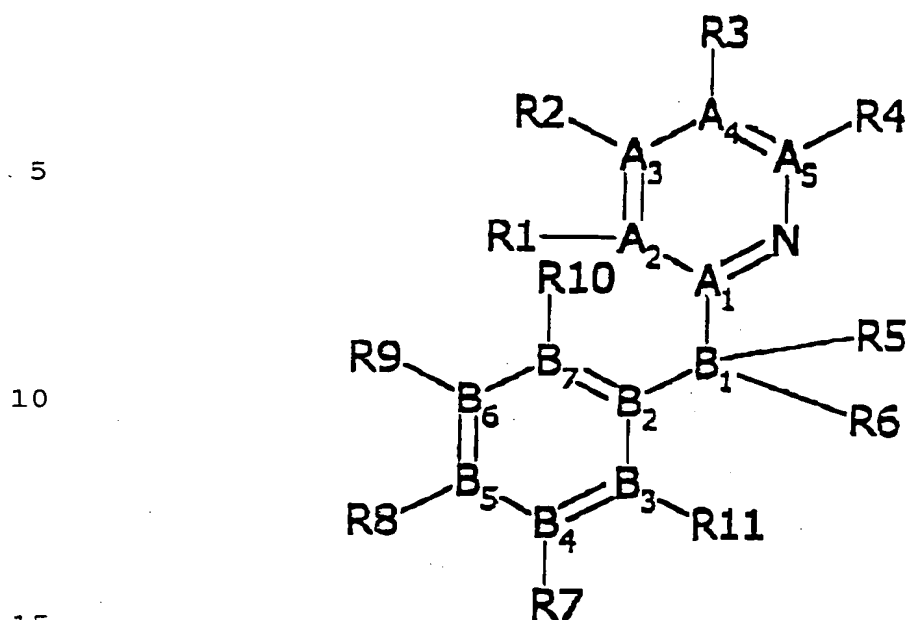
Die Größe der Kristalle beträgt dann gerade einige μm . Der vermahlene Staub wird gemischt mit 100 mg einer geeigneten Matrix, wie z.B. PS, PBD etc. und in eine Presse gelegt. Die Kammer mit dem Material wird dann evakuiert und einem Druck von 15-20 kbar ausgesetzt (für etwa 30 Minuten). Das Resultat ist eine 1-2 mm dicke Tablette, die weiß aussieht. Die dünne Tablette wird tiefblau bei Einstrahlung von entsprechendem Licht (vorzugsweise UV). Die Tablette wird dann als Folge von Zeit und Temperatur wieder ausbleichen. Das System ist reversibel und kann, falls gewünscht, viele Male zyklisiert werden.

Alle oben genannten Proben werden lichtunempfindlich, wenn sie mit einer billigen, gelben Polymer- oder Zellophanfolie überzogen werden. Auf diese Weise kann ein Indikator hergestellt werden, der auch bei Tageslicht eingesetzt werden kann.

. 5

PATENTANSPRÜCHE

1. Substrat zum Verpacken von oder zum Anbringen an
alterungs- und temperaturempfindlichen Produkten
mit einem im Bereich des Substrates angeordneten
Zeit-Temperatur-Integrator,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Zeit-Temperatur-Integrator eine Matrix
und mindestens einen darin eingebetteten rever-
siblen Indikator, der photochrome Eigenschaften
auf der Basis von Transferreaktionen aufweist,
enthält.
2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net,
daß das Substrat ein Verpackungsmaterial ist.
3. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet,
daß die Transferreaktionen auf dem Transfer von
geladenen oder ungeladenen Wasserstoffatomen
oder Wasserstoffisotopen beruhen.
4. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, dadurch gekennzeichnet, daß der reversible
Indikator ein Grundgerüst nach der allgemeinen
Formel I aufweist:



20 worin $A_1 - A_5$ = Kohlenstoffatom und/oder ein Hetero-Atom wie z.B. N, S, O

25 $R_1 - R_4$ = Wasserstoffatom und/oder ein Isotop davon, und/oder Cl, F, Br bzw. ein Substituent wie z.B. Alkylgruppen, insbesondere Methylgruppen oder Arylgruppen, insbesondere Phenylgruppen.

30 R_5 = H, D oder T oder ein Substituent wie z.B. Cl, F, Br oder eine Alkylgruppe insbesondere Methyl- oder eine Arylgruppe insbesondere Phenyl oder Pyridin, und

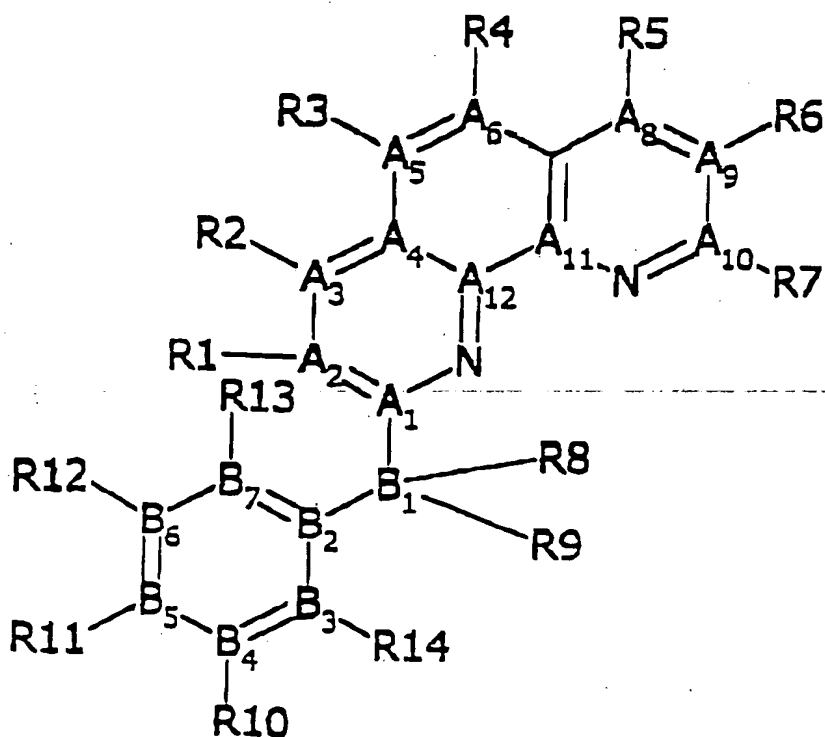
R_6 = H, D, T

$B_1 - B_7$ = Kohlenstoffatom und/oder ein Hetero-Atom wie z.B. N, S, O.

$R_1 - R_{10}$ = Wasserstoffatom und/oder ein Isotop davon, und/oder ein oder mehrere Cl, F, Br, Amino- oder Nitro-Gruppen oder eine oder mehrere Substituenten wie z.B. Alkylgruppen, insbesondere Methyl oder Arylgruppen, insbesondere Phenyl, und

R_{11} = Nitrogruppe oder eine Cyano-Gruppe oder eine Gruppe der Carboxylsäure oder eine Variante wie z.B. eine Ester- Amid- Keton- oder Aldehyd-Gruppe ist.

5. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der reversible Indikator ein Grundgerüst nach der allgemeinen Formel II aufweist:



	worin $A_1 - A_{12}$	=	Kohlenstoffatom und/oder ein Hetero-Atom wie z.B. N, S, O.
5			
	$R_1 - R_7$	=	Wasserstoffatom und/oder ein Isotop davon, und/oder Cl, F, Br bzw. andere Substituenten wie z.B. Alkylgruppen, insbesondere Methyl oder Arylgruppen, insbesondere Phenyl.
10			
	R_8	=	H, D, T oder ein Substituent wie z.B. Cl, F, Br oder eine Alkylgruppe, insbesondere Methyl oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl oder Pyridin.
15			
	R_9	=	H, D, T
20			
	$B_1 - B_7$	=	Kohlenstoffatom und/oder Hetero-Atom wie z.B. N, S, O.
	$R_{10} - R_{13}$	=	Wasserstoffatom und/oder ein Isotop davon, und/oder ein oder mehrere Cl, F, Br, Amino- oder Nitro-Gruppen, oder eine oder mehrere Substituenten wie Alkylgruppen, insbesondere Methyl oder Arylgruppen, insbesondere Phenyl.
25			
30			
	R_{14}	=	Nitrogruppe oder eine Cyano-Gruppe oder eine Gruppe der Carboxylsäure oder eine Variante wie z.B.

eine Ester- Amid- Keton- oder
Aldehyd-Gruppe ist.

- 5 6. Substrat nach einem der Ansprüche 4 oder 5, da-
durch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen
Formel I und II $R_4 = NO_2$ ist und 2 - 4 NO_2 -Gruppen
vorhanden sind.
- 10 7. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Transferreaktionen auf große,
geladenen oder ungeladenen Gruppen beruht.
- 15 8. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet,
daß die Transferreaktionen auf einem geladenen
oder ungeladenen Halogenatom beruht.
- 20 9. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, dadurch gekennzeichnet,
daß der reversible Indikator mehr als eine cha-
rakteristische Zeitdomäne aufweist.
- 25 10. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, dadurch gekennzeichnet,
daß mindestens zwei reversible Indikatoren mit
unterschiedlichen charakteristischen Zeitdomänen
in die Matrix eingebettet sind.
- 30 11. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, dadurch gekennzeichnet,
daß der reversible Indikator eine photo-indu-
zierte Färbung aufweist.
- 35 12. Substrat nach einem der vorhergehenden An-
sprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß im Bereich des reversiblen Indidiktors mindestens ein irreversibler Indikator mit photochromen Eigenschaften angeordnet ist.

- 5 13. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
daß der Zeit-Temperatur-Integrator ein Filter
aufweist, welches für Licht, das eine photo-in-
duzierte Färbung des reversiblen Indiktors be-
10 wirkt, undurchlässig ist.
14. Substrat nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, daß das Filter im
Wellenlängenbereich von einer Wellenlänge
15 vorzugsweise unter 430 nm undurchlässig
ist.
15. Substrat nach einem der vorhergehenden An-
sprüche, dadurch gekennzeichnet,
20 daß das Substrat eine im Bereich des Zeit-Tempe-
ratur-Integrators angeordnete Referenzskala um-
faßt.
16. Substrat nach einem der vorhergehenden An-
sprüche, dadurch gekennzeichnet,
25 daß die Matrix ein polymerer Film ist.
17. Substrat nach einem der vorhergehenden An-
sprüche, dadurch gekennzeichnet,
30 daß das Substrat ein polymerer Film ist.
18. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
35 daß ein Substratbereich die Matrix für den re-
versiblen Indikator bildet.

19. Verfahren zur Qualitätsbestimmung von alterungs- und temperaturempfindlichen Produkten, die mit einem Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 18 versehen sind, enthaltend die Schritte:
- 5
- a) photo-induzierte Färbung des reversiblen Indikators; und
 - 10 b) Bestimmung des Grades der zeit- oder temperaturbedingten Entfärbung und der Qualität des Produktes unter Berücksichtigung des Grades der Entfärbung.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
- 15 daß die Bestimmung der Qualität des Produktes durch Auswertung des Grades der Entfärbung mit Hilfe der Referenzskala erfolgt.
21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet,
- 20 daß nach der optisch induzierten Färbung des reversiblen Indikators der irreversible Indikator aufgebracht wird.
- 25
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet,
- 30 daß nach der optisch induzierten Färbung das Filter aufgebracht wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet,
- 35 daß die optisch induzierte Färbung des reversiblen Indikators durch UV- oder nahes UV-Licht erfolgt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,
daß die optische Aktivierung des Zeit-Tempera-
tur-Integrators durch Bestrahlung der dem Filter
gegenüberliegenden Seite des Zeit-Temperatur-
Integrators erfolgt.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Substrat zum Verpacken von
oder zum Anbringen auf alterungs- und temperaturemp-
findlichen Produkten mit einem im Bereich des Sub-
strates angeordneten planaren Zeit-Temperatur-Inte-
grator aus einer Matrix und mindestens einem darin
eingebetteten reversiblen Indikator, der photochrome
Eigenschaften auf der Basis von Transferreaktionen
aufweist.

117

Fig. : 1

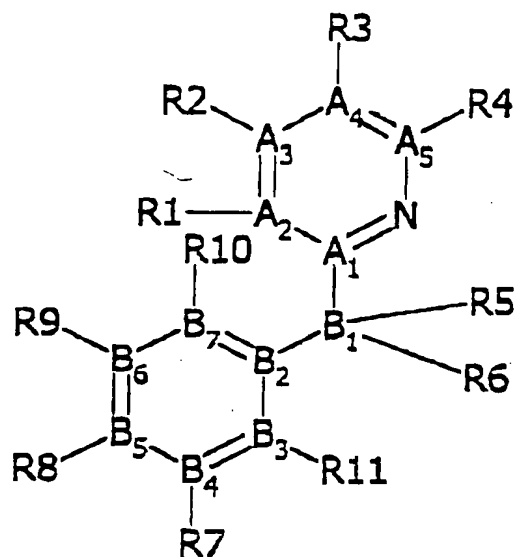
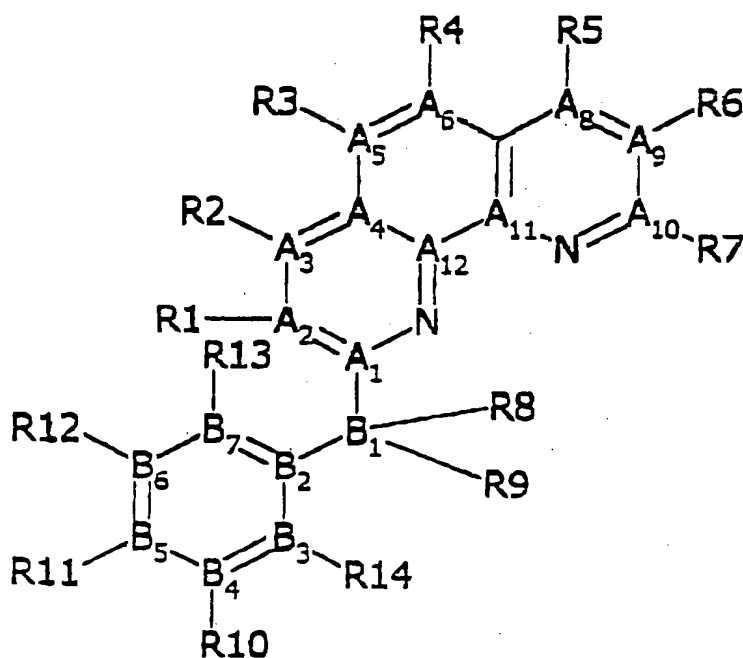
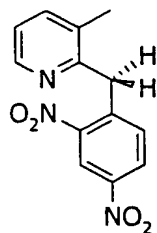


Fig. : 2

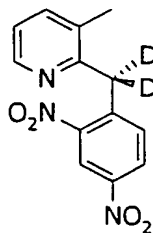


217.



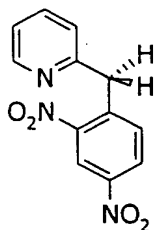
Kristal (T=298K)

$t_1=5200$ s
 $t_2=24200$ s



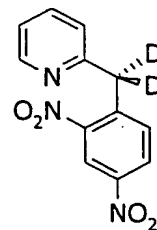
Kristal (T=298K)

$t_1=36000$ s
 $t_2=1700000$ s



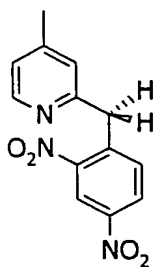
Kristal (T=298K)

$t=16000$ s



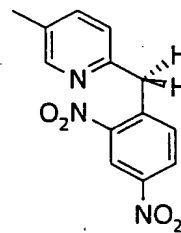
Kristal (T=298K)

$t=73000$ s



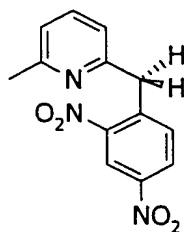
Kristal (T=298K)

$t=23200$ s



Kristal (T=298K)

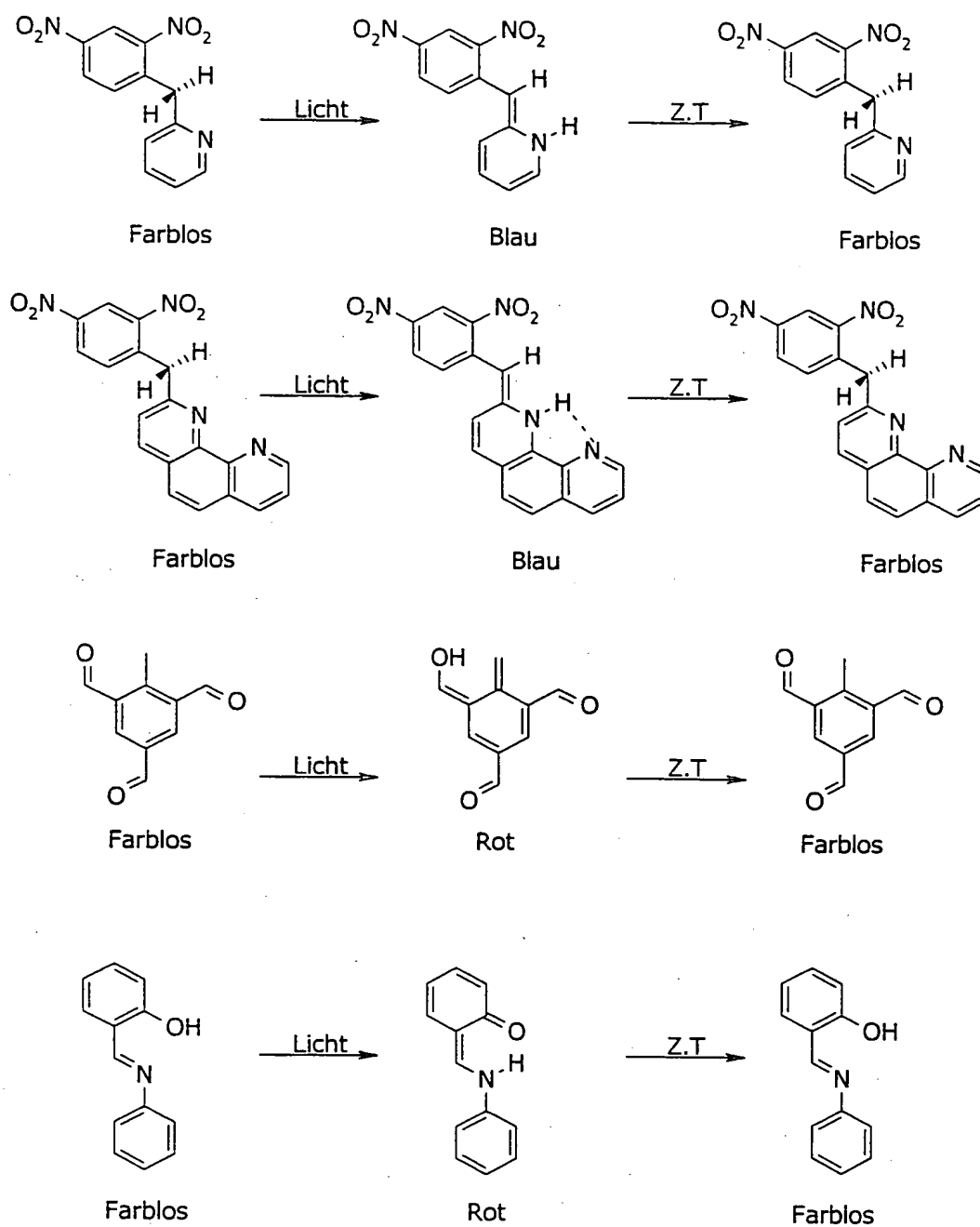
$t=427$ s



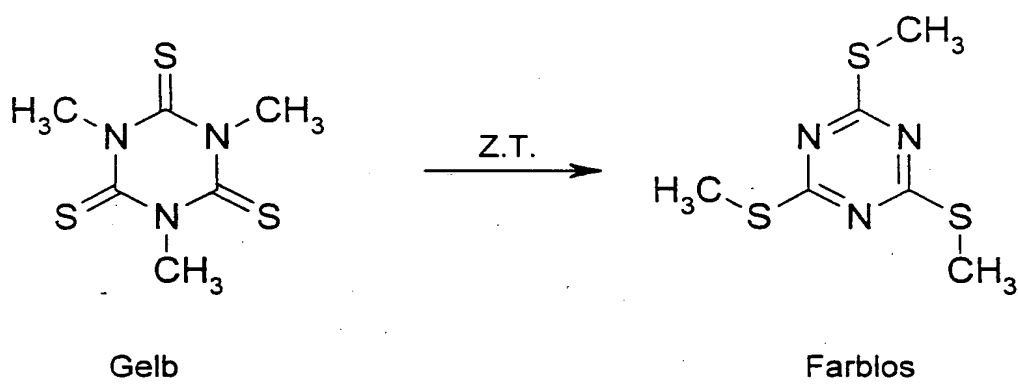
Kristal (T=298K)

$t=427$ s

Figur 3

**Figur 4**

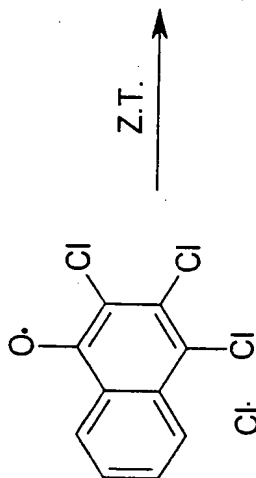
4.17.



Figur 5

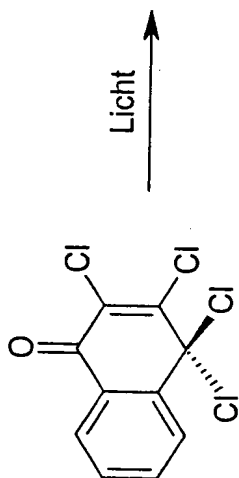
O=C1C(Cl)=C(Cl)C(Cl)=C1c2ccccc2

Farblos



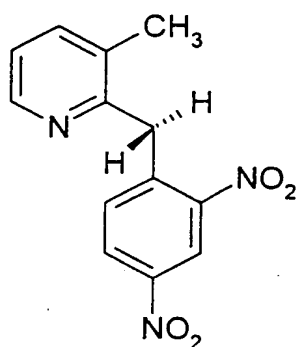
Violet

Figure 6



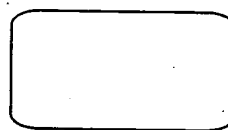
Farblös

617



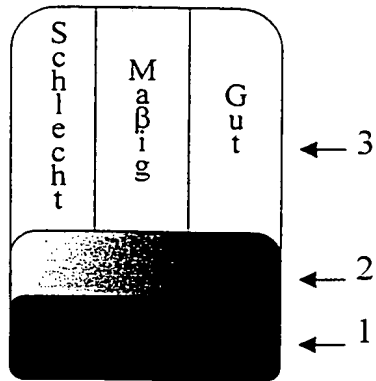
Phase A

318 K
→

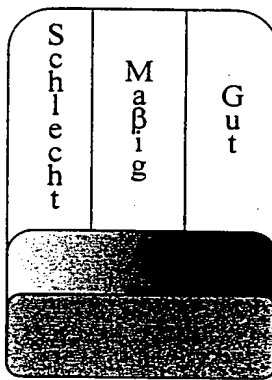


Phase B

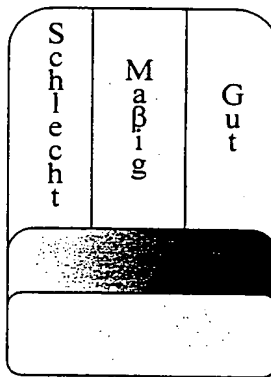
Figur 7



“Gut”



“Mäßig”



“Schlecht”

Figur 8